

HEAT-SHRINKABLE POLYESTER-BASED FILM AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

Publication number: JP2003034729 (A)

Publication date: 2003-02-07

Inventor(s): HAYAKAWA SATOSHI; TAHODA TADASHI; TAKEGAWA YOSHIKI; ITO KATSUYA; YONEDA SHIGERU; NOSE KATSUHIKO *

Applicant(s): TOYO BOSEKI +

Classification:

- International: C08J5/18; B29C61/06; B32B27/36; C08K3/00; C08L67/02; C08L101/00; G09F3/04; B29K67/00; B29K105/02; B29L7/00; B29L9/00; C08J5/18; B29C61/06; B32B27/36; C08K3/00; C08L67/00; C08L101/00; G09F3/04; (IPC1-7): C08J5/18; B29C61/06; B32B27/36; C08K3/00; C08L67/02; C08L101/00; G09F3/04; B29K67/00; B29K105/02; B29L7/00; B29L9/00

- European:

Application number: JP20010223255 20010724

Priority number(s): JP20010223255 20010724

Abstract of JP 2003034729 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-shrinkage polyester-based film which has an appearance of a frosted glass tone without requiring further working after a film formation, is extremely reduced in occurrence of shrinkage whitening, shrinkage unevenness, wrinkle, distortion, longitudinal sinking or the like and is suitably used for a label. **SOLUTION:** The heat-shrinkage polyester-based film is characterized by containing 1,4-cyclohexane dimethanol component in an amount of 5% by mol or more in 100% by mol of a polyhydric alcohol component, wherein in the film before the heat-shrinkage, the all-light transmittance is 80 to 90%, the haze is 15 to 60% and the internal haze of the film before the heat-shrinkage measured under the following conditions is 50% or less of the haze. Herein, the internal haze is a haze measured according to JIS K7105 (A method) on a sample obtained by sandwiching the film before the heat-shrinkage, of which upper surface and lower surface are coated with a cedar oil, between two glass plates.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-34729

(P2003-34729A)

(43) 公開日 平成15年2月7日(2003.2.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18	C F D 4 F 0 7 1
B 2 9 C 61/06		B 2 9 C 61/06	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/36		B 3 2 B 27/36	4 F 2 1 0
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 J 0 0 2
C 0 8 L 67/02	Z A B	C 0 8 L 67/02	Z A B
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-223255(P2001-223255)

(22) 出願日 平成13年7月24日(2001.7.24)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 早川 聡

愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東
洋紡績株式会社犬山工場内

(72) 発明者 多保田 規

愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東
洋紡績株式会社犬山工場内

(74) 代理人 100067828

弁理士 小谷 悦司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱収縮性ポリエステル系フィルムおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 フィルム製膜後にさらなる加工を必要とせず
にすりガラス調の外観を有し、且つ、収縮白化、収縮
斑、シワ、歪み、タテヒケなどの発生が極めて少なく、
ラベル用途に好適な熱収縮性ポリエステル系フィルムを
提供すること。

【解決手段】 熱収縮性ポリエステル系フィルムにお
いて、多価アルコール成分100モル%中、1, 4-シ
クロヘキサジメタノール成分が5モル%以上であり、
熱収縮前のフィルムについて、全光線透過率が80~9
0%、ヘーズが15~60%であり、且つ下記条件下で
測定される熱収縮前のフィルムの内部ヘーズが、前記ヘ
ーズの50%以下であることを特徴とする熱収縮性ポリ
エステル系フィルム。ここで、前記内部ヘーズは、熱収
縮前のフィルムの上面および下面にツェーデル油を塗布
し、2枚のガラス板に挟んだ試料について、J I S K
7 1 0 5 (A法)に従って測定されるヘーズである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいて、

多価アルコール成分 100 モル%中、1, 4-シクロヘキサジメタノール成分が 5 モル%以上であり、熱収縮前のフィルムについて、全光線透過率が 80~90%、ヘーズが 15~60%であり、且つ下記条件下で測定される熱収縮前のフィルムの内部ヘーズが、前記ヘーズの 50%以下であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。ここで、前記内部ヘーズは、熱収縮前のフィルムの上面および下面にツェーデル油を塗布し、2枚のガラス板に挟んだ試料について、JIS K 7105 (A法)に従って測定されるヘーズである。

【請求項 2】 有機および/または無機微粒子を、フィルム全量中 0.1~10 質量%含有するものである請求項 1 に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 3】 前記微粒子の平均粒径は、0.001~15 μm である請求項 2 に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 4】 2 層以上のポリエステル系樹脂層から構成され、少なくとも 1 層は、前記微粒子が実質的に存在しないものである請求項 2 または 3 に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 5】 熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいて、

2 層以上のポリエステル系樹脂層から構成され、有機および/または無機微粒子を、フィルム全量中 0.1~10 質量%含有し、前記ポリエステル系樹脂は多価アルコール成分 100 モル%中、1, 4-シクロヘキサジメタノール成分が 5 モル%以上であり、前記微粒子は、平均粒径が 0.001~15 μm であり、前記ポリエステル系樹脂層の少なくとも 1 層は、前記微粒子が実質的に存在しないものであることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 6】 スキン層およびコア層の 3 層のポリエステル系樹脂層から構成され、該コア層は、前記微粒子が実質的に存在しないものである請求項 4 または 5 に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 7】 10 cm \times 10 cm の正方形に切り取った熱収縮性ポリエステル系フィルムの試料を、95℃の温水中に 10 秒浸漬して引き上げ、次いで 25℃の水中に 10 秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が 50%以上であり、且つ最大収縮方向と直交する方向の熱収縮率が 0~10%である請求項 1~6 のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 8】 1, 3-ジオキソランで接着可能である請求項 1~7 のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 9】 多価アルコール成分 100 モル%中、1, 4-シクロヘキサジメタノール成分が 10~50 モル%である請求項 1~8 のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 10】 請求項 1~9 に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムを製造するに当たり、有機および/または無機微粒子を添加したポリエステル系樹脂と、該微粒子を添加していないポリエステル系樹脂を共押出して、2 層以上の積層フィルムとすることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱収縮性ポリエステル系フィルムとその製造方法に関し、さらに詳しくは、ラベル用途に好適な熱収縮性ポリエステル系フィルムとその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】例えば、贈答用の日本酒瓶などでは、すりガラス瓶が多く使用されているが、傷がつき易く、繰り返し使用が困難であるなどの理由から、近年、その使用量が減少しており、これに代わるものとして、透明ガラス瓶やポリエチレンテレフタレート (PET) ボトルなどに、すりガラス調に加工した熱収縮性フィルム製のラベルを被覆収縮させる試みがなされている。

【0003】このようなラベルに用いられる熱収縮性フィルムとしては、従来から、ポリ塩化ビニル系フィルム、ポリスチレン系フィルムなどの延伸フィルムが多く使用されている。

【0004】しかし、ポリ塩化ビニル系フィルムは、耐熱性が低い上に、焼却時に塩化水素ガスを発生したり、ダイオキシンの原因となるなどの問題を抱えている。また、熱収縮性塩化ビニル系樹脂フィルムを PET 容器などの収縮ラベルとして用いると、容器をリサイクル利用する際に、ラベルと容器を分離しなければならないという問題がある。

【0005】一方、ポリスチレン系フィルムは、収縮後の仕上がり外観性が良好な点は評価できるが、耐溶剤性に劣るため、印刷の際に特殊な組成のインキを使用しなければならない。また、ポリスチレン系樹脂は、高温で焼却する必要がある上に、焼却時に多量の黒煙と異臭が発生するという問題がある。

【0006】これらの問題のないポリエステル系フィルムは、ポリ塩化ビニル系フィルムやポリスチレン系フィルムに代わる収縮ラベルとして非常に期待されており、PET 容器の使用量増大に伴って、使用量も増加傾向にある。

【0007】しかし、従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムも、その収縮特性においてはさらなる改良が求められていた。特に、収縮時に、収縮斑やシワが発生し

て、収縮前のフィルムに印刷した文字や図柄が、PET ボトル、ポリエチレンボトル、ガラス瓶などの容器に被覆収縮する際に、収縮後に歪むことがあり、この歪みを可及的に小さくしたいというユーザーサイドの要望があった。

【0008】ところで、熱収縮性フィルムを実際の容器の被覆加工に用いる際には、必要に応じて印刷工程に供した後、ラベル（筒状のもの）、チューブ、袋などの形態に加工して、これらのラベルやチューブ、袋状のものを容器に装着し、スチームを吹きつけて熱収縮させるタイプの収縮トンネル（スチームトンネル）や、熱風を吹きつけて熱収縮させるタイプの収縮トンネル（熱風トンネル）の内部を、ベルトコンベアーなどにのせて通過させ、熱収縮させて容器に密着させている。

【0009】スチームトンネルは、熱風トンネルよりも伝熱効率が良く、より均一に加熱収縮させることが可能であり、熱風トンネルに比べると良好な収縮仕上がり外観を得ることができるが、従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、ポリ塩化ビニル系フィルムやポリスチレン系フィルムに比べると、スチームトンネルを通過させた後の収縮仕上がり性の面が余り良くないという問題があった。

【0010】また、熱収縮の際に温度斑が生じやすい熱風トンネルを使用すると、ポリエステル系フィルムでは、収縮白化、収縮斑、シワ、歪みなどが発生し易いといった、収縮仕上がり外観に問題があった。そして、この熱風トンネルを通過させた後の収縮仕上がり性においても、ポリエステル系フィルムは、ポリ塩化ビニル系フィルムやポリスチレン系フィルムよりも劣っているという問題があった。

【0011】また、上記のような熱収縮性フィルムをすりガラス調に加工する方法としては、フィルムを白色印刷したり、サンドブラスト加工したりすることが行われているが、加工に手間がかかり、コストも高くなるなどの問題があった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、フィルム製膜後にさらなる加工を必要とせずにすりガラス調の外観を有し、且つ、収縮白化、収縮斑、シワ、歪み、タテヒケなどの発生が極めて少なく、ラベル用途に好適な熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成し得た本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、多価アルコール成分100モル%中、1，4-シクロヘキサジメタノール成分が5モル%以上であり、熱収縮前のフィルムについて、全光線透過率が80～90%、ヘーズが15～60%であり、且つ下記条件下で測定される熱収縮前のフィルムの内部ヘーズが、前記ヘーズの50%以下

であるところに要旨を有する。

【0014】ここで、上記内部ヘーズは、熱収縮前のフィルムの上面および下面にツェーデル油を塗布し、2枚のガラス板に挟んだ試料について、JIS K 7105（A法）に従って測定されるヘーズである。なお、「ツェーデル油」とは、別名「セダー油」とも称され、通常、顕微鏡の油浸鏡検法などに用いられるものである。

【0015】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、全光線透過率、ヘーズおよび内部ヘーズを上記所定の範囲内とするために、有機および／または無機微粒子を、フィルム全量中0.1～10質量%含有することが好ましく、これらの微粒子の平均粒径は、0.001～15μmであることが推奨される。

【0016】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムが上記の微粒子を含有する場合、該フィルムは2層以上のポリエステル系樹脂層から構成され、その内の少なくとも1層は、前記微粒子が実質的に存在しないものであることが好ましい。

【0017】すなわち、2層以上のポリエステル樹脂層から構成され、有機および／または無機微粒子を、フィルム全量中0.1～10質量%含有し、前記ポリエステル系樹脂は多価アルコール成分100モル%中、1，4-シクロヘキサジメタノール成分が5モル%以上であり、前記微粒子の平均粒径が0.001～15μmであり、前記ポリエステル系樹脂層の少なくとも1層が、前記微粒子が実質的に存在しない熱収縮性ポリエステル系フィルムは、上述した全光線透過率、ヘーズ、および内部ヘーズを満足し得る。

【0018】上記のように、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムが積層フィルムである場合は、スキン層およびコア層の3層のポリエステル系樹脂層から構成され、該コア層は、上記微粒子が実質的に存在しないものであることが、より好ましい態様として挙げられる。

【0019】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、その名の通り、熱収縮性を有するものであり、具体的には、10cm×10cmの正形状に切り取った熱収縮性ポリエステル系フィルムの試料を、95℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が50%以上であり、且つ最大収縮方向と直交する方向の熱収縮率が0～10%であることが推奨される。

【0020】また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、例えば、ラベルなどに用いるため、予めチューブ状に加工される場合があるが、この際、溶剤接着できるものであることが好ましく、具体的には、1，3-ジオキソランで接着可能であることが推奨される。

【0021】上記の溶剤接着性の観点から、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、多価アルコール成分100モル%中、1，4-シクロヘキサジメタノール

成分が 10～50 モル%であることが望ましい。

【0022】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、有機および/または無機微粒子を添加したポリエステル系樹脂と、該微粒子を添加していないポリエステル系樹脂を共押出して、2 層以上の積層フィルムとすることで製造できる。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、公知の多価カルボン酸成分と多価アルコール成分から形成されるエステルユニットを主たる構成ユニットとする単一の共重合ポリエステル、または 2 種以上のポリエステルの混合物（これらを含めて「ポリエステル系樹脂」と称す）から形成されるものであり、すりガラス調の外観を有する。

【0024】上記「すりガラス調外観」は、熱収縮前のフィルムの全光線透過率、ヘーズおよび上記内部ヘーズを制御することで確保できる。これらの特性について、以下に説明する。

【0025】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルム（以下、単に「フィルム」という場合がある）においては、JIS K 7105（A 法）で測定される全光線透過率が 80～90 % 以上でなければならない。

【0026】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムを、例えば、PET ボトル側面を被覆するラベルに使用する場合、ラベルの内面側表面、すなわちボトルとの接触面側に印刷を施す。よって、全光線透過率が 80 % を下回るフィルムでは、被覆収縮させた後に、ラベルの外面側（上記内面側の反対面側）から、印刷した文字などを見た場合、小さな文字が認識し難くなるなど、印刷物の視認性が低下する。全光線透過率は、好ましくは 81 % 以上、より好ましくは 82 % 以上である。他方、全光線透過率が 90 % を超えると、後述するヘーズの制御が困難となる。好ましくは 89 % 以下、より好ましくは 88 % 以下である。

【0027】また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいては、JIS K 7105（A 法）で測定されるヘーズが 15～60 % でなければならない。ヘーズが 15 % を下回ると、すりガラス調の外観が得られない。他方、ヘーズが 60 % を超えると、フィルムを上記のように内面側表面に印刷を施したラベルとし、容器などに被覆収縮させた場合、ラベル外面側からの印刷物の視認性が低下する。ヘーズの好ましい下限は 16 %、より好ましい下限は 17 % であり、好ましい上限は 55 %、より好ましい上限は 50 % である。

【0028】さらに、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、上記内部ヘーズを H_{in} 、上記ヘーズを H とするとき、「 $(H_{in}/H) \times 100 \leq 50 (\%)$ 」でなければならない。本発明でいう「内部ヘーズ」とは、フィルムの表面近傍（上面近傍および下面近傍）の影響を排除して測定したヘーズである。

【0029】「 $(H_{in}/H) \times 100$ 」が 50 % 以下であるということは、フィルムのヘーズに寄与する光の散乱が、フィルム内部よりも表面近傍で多いことを意味するが、この「 $(H_{in}/H) \times 100$ 」が 50 % を超えると、フィルムの全光線透過率およびヘーズが上記所定範囲を満たす場合であっても、上述したラベル外面側からの印刷物の視認性が低下する場合がある。「 $(H_{in}/H) \times 100$ 」の好ましい上限は 48 %、より好ましい上限は 46 % である。

10 【0030】さらに、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、多価アルコール成分 100 モル%中、1, 4-シクロヘキサジメタノール成分が 5 モル%以上でなければならない。

【0031】詳細は後述するが、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、耐破れ性、強度、耐熱性などを発揮させるために、エチレンテレフタレートユニットを主たる構成成分とすることが望ましい。これに対し、1, 4-シクロヘキサジメタノール成分は、フィルムの結晶性を下げて非晶化度合いを高め、より高い熱収縮性を発現するものである。

【0032】従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいては、熱収縮工程でフィルムが加熱されてある温度まで到達した場合、フィルムを構成するポリエステルの組成によっては熱収縮率が飽和してしまい、それ以上高温に加熱しても、それ以上の収縮が得られないことがある。このようなフィルムは、比較的低温で熱収縮することができる利点があるが、前記熱風トンネルで熱収縮させた場合や、熱収縮前に 30℃ 以上の雰囲気下で長期間保管した後で熱収縮させた場合に、収縮白化現象が起こり易い。この収縮白化現象は、ポリエステルの分子鎖が部分的に結晶化して、結晶部分の光の屈折率が非晶部分と異なるため、起こるのではないかと考えられる。

【0033】上記の収縮白化が生ずると、熱収縮前に全光線透過率、ヘーズ、および内部ヘーズが上記所定範囲を満足するフィルムであっても、内面側に印刷を施したラベルとして、容器などに被覆収縮させた場合、収縮白化した部分では、外面側からの印刷文字などの視認性が低下してしまう。

【0034】しかし本発明者等は、フィルムの結晶性を低下させ、非晶化度合いを高め得る 1, 4-シクロヘキサジメタノール成分を多価アルコール成分 100 モル%中、5 モル%以上とすることで、上記収縮白化を抑制し得ることを見出したのである。

【0035】また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムからラベルを製造する場合など、上述したようにチューブ化加工を行うが、この際には、溶剤を用いて接着することが好ましい。接着用の溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素；塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素；フェノールなどのフェノール類；テト

ラヒドロフランなどのフラン類；1，3-ジオキソランなどのオキソラン類；などの有機溶剤が用いられ、中でも、安全性の観点から、1，3-ジオキソランを使用することが望ましい。

【0036】よって、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、上記例示のような有機溶剤による接着性、特に1，3-ジオキソランによる接着性を有することが好ましい。しかし、フィルムの結晶性が高いと、溶剤接着は困難となる。よって、上記例示の有機溶剤、特に1，3-ジオキソランで接着可能とするためには、フィルムの非晶化度合いをある程度高めることが推奨され、具体的には、多価アルコール成分100モル%中、1，4-シクロヘキサジメタノール成分を10モル%以上、好ましくは12モル%以上とすることが望ましい。

【0037】しかしながら、1，4-シクロヘキサジメタノール成分が多過ぎると、フィルムの収縮性が必要以上に高くなり過ぎて、熱収縮工程でラベルの位置ずれや図柄の歪みが発生する恐れがある。また、フィルムの耐溶剤性が低下し過ぎて、印刷工程でインキの溶媒（酢酸エチルなど）によってフィルムの白化が起きたり、フィルムの耐破れ性が低下するため好ましくない。1，4-シクロヘキサジメタノール成分量は50モル%以下が好ましく、45モル%以下がより好ましい。

【0038】なお、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、耐破れ性、強度、耐熱性などを考慮すれば、構成ユニット100モル%中、エチレンテレフタレートユニットが50モル%以上となるように選択することが好ましい。従って、多価カルボン酸成分100モル%中、テレフタル酸成分（テレフタル酸またはそのエステルから形成される成分）を50モル%以上、多価アルコール成分100モル%中、エチレングリコール成分を50モル%以上、とすることが好ましい。エチレンテレフタレートユニットは、55モル%以上がより好ましく、60モル%以上がさらに好ましい。

【0039】ただし、本発明では、多価アルコール成分100モル%中、1，4-シクロヘキサジメタノール成分を5モル%以上とするので、エチレングリコール成分は95モル%以下である。

【0040】多価アルコール成分を形成するための多価アルコール類としては、上述した1，4-シクロヘキサジメタノール、およびエチレングリコールの他に、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、1，4-ブタンジオール、1，6-ヘキサジオール、3-メチル-1，5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1，5-ペンタンジオール、2，2-ジエチル-1，3-プロパンジオール、1，9-ノナンジオール、1，10-デカンジオールなどのアルキレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジエチレングリコール、ダイマージオール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポ

リエチレングリコール、ビスフェノール化合物またはその誘導体のアルキレンオキサイド付加物、なども併用できる。

【0041】また、多価カルボン酸成分を形成するための多価カルボン酸類としては、上述のテレフタル酸およびそのエステルの他に、芳香族ジカルボン酸、それらのエステル形成誘導体、脂肪族ジカルボン酸などが利用可能である。芳香族ジカルボン酸としては、例えばイソフタル酸、ナフタレン-1，4-もしくは-2，6-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸などが挙げられる。またこれらの芳香族ジカルボン酸やテレフタル酸のエステル誘導体としてはジアルキルエステル、ジアリールエステルなどの誘導体が挙げられる。脂肪族ジカルボン酸としては、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、シュウ酸、コハク酸などや、通常ダイマー酸と称される脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。さらに、p-オキシ安息香酸などのオキシカルボン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などの多価カルボン酸を、必要に応じて併用してもよい。

【0042】この他、多価アルコール類、多価カルボン酸類ではないが、ε-カプロラクトンに代表されるラクトン類も一部使用してもよい。ラクトン類は、開環して両端にエステル結合を有するユニットとなるものであり、1つのラクトン類由来のユニットが、カルボン酸成分であり、かつ、アルコール成分であると考えることができる。よって、ラクトン類を用いる場合、1，4-シクロヘキサジメタノール成分量や、他の多価アルコール成分の量は、多価アルコール成分量に、ラクトン類由来のユニット量を加えた量を100モル%として計算する。また、各多価カルボン酸成分の量を計算する際も、多価カルボン酸成分量に、ラクトン類由来のユニット量を加えた量を100モル%とする。

【0043】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、全光線透過率、ヘーズおよび内部ヘーズを上記所定範囲内とし、すりガラス調外観を確保するためには、フィルムに有機および/または無機微粒子を含有させる方法が採用できる。これらの微粒子によって、フィルムに入射する光を散乱させつつ透過させることにより、すりガラス調外観を得るのである。

【0044】上記の微粒子としては、不活性の無機微粒子や有機微粒子が挙げられる。具体的には、例えば無機微粒子としては、カオリン、クレー、炭酸カルシウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、リン酸カルシウムなどが使用可能である。

【0045】また、本発明のフィルムは、通常、押出機から吐出したフィルム状の溶融ポリエステル系樹脂をキャストイングロールで冷却して製造されるが、こうした製膜の際に不溶であり、且つ、形状を保持し得る高融点有機化合物の微粒子を使用することもできる。このような有機化合物としては、テレフタル酸カルシウムのよう

な低分子化合物の他、有機高分子の架橋体〔例えば、ポリ（メタ）アクリル酸エステルの架橋体や、ベンゾグアナミン樹脂などの架橋高分子〕などが挙げられる。

【0046】フィルム中の上記の有機および／または無機微粒子（以下、単に「微粒子」ということがある）の量は、少な過ぎるとすりガラス調外観を確保することが困難な傾向にあり、他方、多過ぎるとフィルム表面の凹凸が大きくなり、外観が低下する傾向にある。こうした表面凹凸の大きなフィルムに印刷を施すと、凸部ではインクの付着量が少なくなるため、印刷斑が生じ易くなるといった問題も生ずる。よって、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、上記微粒子の含有量が、フィルム全量中0.1質量%以上、好ましくは0.5質量%以上であって、10質量%以下、好ましくは5質量%以下であることが推奨される。

【0047】フィルム中の上記微粒子は、その粒径が小さ過ぎるとすりガラス調外観を確保することが困難な傾向にあり、他方、大き過ぎるとフィルム表面の凹凸が大きくなり、外観が低下する傾向にあると共に、微粒子量について上述したような印刷上の問題も生ずる。よって、上記微粒子の平均粒径は、0.001 μ m以上、好ましくは0.5 μ m以上、さらに好ましくは1 μ m以上であって、15 μ m以下、好ましくは12 μ m以下、さらに好ましくは10 μ m以下であることが推奨される。なお、本発明で規定する微粒子の平均粒径は、コールカウンタ法により、測定したものである。

【0048】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいては、全光線透過率、ヘーズ、および内部ヘーズが上記所定範囲を満足するものであれば、単一のポリエステル系樹脂層から構成されるものでよい。しかしながら、フィルムを単層構造とする場合、特に内部ヘーズを上記所定範囲とすることが困難である。

【0049】よって、本発明のフィルムでは、全光線透過率、ヘーズ、および内部ヘーズを、容易に上記所定範囲内とすべく、2層以上のポリエステル系樹脂層から構成され、さらに、これらのポリエステル樹脂層の少なくとも1層は、上記微粒子が実質的に存在しないものであることが好ましい。

【0050】すなわち、フィルムを、上記微粒子が実質的に存在しない層と、上記微粒子が存在する層を積層した2層構造や、上記微粒子が実質的に存在しない層を中間層（コア層）とし、該中間層の両表面に上記微粒子が存在する表面層（スキン層）を積層した3層構造などの積層フィルムとするのである。

【0051】このような積層フィルムとすることで、上記微粒子の存在するフィルム表面近傍では入射光の散乱が多く、上記微粒子が実質的に存在しないフィルム内部では入射光の散乱がほとんど生じない構成となるため、全光線透過率、ヘーズ、および内部ヘーズ（特に内部ヘーズ）を、容易に上記の所定範囲内とすることができ

る。よって、本発明のフィルムを3層以上の積層フィルムとする場合には、特に内部ヘーズを上記所定範囲内とするため、微粒子が存在する層を、フィルムの表面側となるように積層することが好ましい。

【0052】なお、本発明のフィルムの積層は、上記微粒子を添加したポリエステル系樹脂と、上記微粒子を添加していないポリエステル系樹脂を共押出して行うが、この際、これらのポリエステル系樹脂は溶融しているために、積層界面で若干混ざり合い、微粒子を添加していないポリエステル系樹脂層側に、微粒子が混入する場合があります。よって、本発明でいう「上記微粒子が実質的に存在しない」とは、このように、積層工程で不可避免的に混入してくる微粒子を除き、積極的に添加した微粒子が存在しないことを意味する。

【0053】本発明のフィルムを積層構造とする場合、各層を構成するポリエステル系樹脂は、フィルムの全光線透過率、ヘーズ、および内部ヘーズが上記所定範囲を満足し、且つ、フィルムを熱収縮させた際に、層間で剥離や歪み、シワなどが生ずるといった不都合がなければ、同じ組成のポリエステル系樹脂であっても、異なる組成のポリエステル系樹脂であっても構わない。しかしながら、容易に上記の各光学特性を充足させると共に、熱収縮時の問題を回避するためには、全ての層で同じ組成のポリエステル系樹脂を使用することが好ましい。

【0054】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいて好ましいものとして説明した構成、すなわち、2層以上（好ましくは、スキン層およびコア層の3層）のポリエステル系樹脂層から構成され、上記微粒子を上記の所定範囲で含有し、該微粒子の平均粒径が上記の所定範囲内であり、該ポリエステル系樹脂層の少なくとも1層（3層構造の場合は、コア層）は、該微粒子が実質的に存在しないといった要件を全て満たし、且つ、フィルムを構成するポリエステル系樹脂が、多価アルコール成分100モル%中、1,4-シクロヘキサジメタノール成分が上記の所定範囲である熱収縮性ポリエステル系フィルムは、上述した全光線透過率、ヘーズ、および内部ヘーズのすべてを満足し得るものとなる。

【0055】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいては、微粒子が存在する場合、かかる微粒子の影響により、フィルム表面に凹凸が生じ、その程度によっては、フィルムの質感や外観を損なう場合がある。よって、本発明のフィルムでは、その表面粗さの最大高さ（SRmax）が2.0～8.0 μ mであり、且つ中心面平均粗さ（SRa）が0.20～0.5 μ mであることが好ましい。SRmaxおよびSRaが上記範囲内であれば、フィルムの滑りが良好で、加工の際にトラブルの発生頻度が少なくなると共に、表面のざらざら感もほとんどなく、質感・外観を損なうことはない。

【0056】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、10cm×10cmの正形状に切り出した試料を

95℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が50%以上であり、且つ最大収縮方向と直交する方向の熱収縮率が0%以上、10%以下であることが好ましい。

【0057】最大収縮方向の熱収縮率が50%未満のフィルムでは、部分的に細い箇所がある側面形状を有する瓶やボトルを被覆するラベルに用いた場合に、こうした細い箇所では収縮不足が生ずる場合がある。より好ましい最大収縮方向の熱収縮率の下限は52%である。他方、

10 フィルムの最大収縮方向の熱収縮率が大き過ぎると、容器などに被覆収縮させる工程において、特に熱風を熱源とした場合に、フィルムが急激に収縮することにより上方にずれる場合があるため、該熱収縮率は75%以下、好ましくは73%以下であることが望ましい。

【0058】また、最大収縮方向と直交する方向の熱収縮率が0%を下回るフィルム、すなわち、熱により伸長するフィルムでは、上記の被覆収縮させる工程において、収縮に伴って生ずるシワが残り易く、他方、10%を超えるものでは、収縮の必要のない方向での収縮量が

20 フィルム量が多くなるため、経済的な観点から好ましくない。フィルムの最大収縮方向と直交する方向の熱収縮率のより好ましい下限は1%、より好ましい上限は7%である。

【0059】ここで、最大収縮方向の熱収縮率とは、試料の最も多く収縮した方向での熱収縮率の意味であり、最大収縮方向は、正方形の縦方向または横方向（または斜め方向）の長さで決められる。また、最大収縮方向に直交する方向の熱収縮率とは、上記のように定義される

30 試料の最大収縮方向に直交する方向の熱収縮率である。なお、熱収縮率(%)は、10cm×10cmの試料を、95℃±0.5℃の温水中に、無荷重状態で10秒間浸漬して熱収縮させた後、直ちに25℃±0.5℃の水中に無荷重状態で10秒間浸漬した後の、フィルムの縦および横方向（または斜め方向）の長さを測定し、下式熱収縮率＝100×(収縮前の長さ－収縮後の長さ)÷(収縮前の長さ)に従って求めた値である。

【0060】熱収縮性ポリエステル系フィルムを構成する

40 ポリエステルは常法により溶融重合することによって製造できるが、ジカルボン酸類とグリコール類とを直接反応させ得られたオリゴマーを重縮合する、いわゆる直接重合法、ジカルボン酸のジメチルエステル体とグリコールとをエステル交換反応させたのちに重縮合する、いわゆるエステル交換法などが挙げられ、任意の製造法を適用することができる。また、その他の重合方法によって得られるポリエステルであってもよい。ポリエステルの重合度は、極限粘度にして0.3～1.3dl/gのもの

不都合を起こさないようにするため、酸化アンチモン、酸化ゲルマニウム、チタン化合物などの重合触媒以外に、酢酸マグネシウム、塩化マグネシウムなどのMg塩、酢酸カルシウム、塩化カルシウムなどのCa塩、酢酸マンガン、塩化マンガンなどのMn塩、塩化亜鉛、酢酸亜鉛などのZn塩、塩化コバルト、酢酸コバルトなどのCo塩を、ポリエステルに対して、各々金属イオンとして300ppm以下、リン酸またはリン酸トリメチルエステル、リン酸トリエチルエステルなどのリン酸エステル誘導体をリン原子(P)換算で200ppm以下、添加してもよい。

【0062】上記金属イオンおよびリン酸及びその誘導体の添加時期は特に限定しないが、一般的には、金属イオン類は原料仕込み時、すなわちエステル交換前またはエステル化前に、リン酸類は重縮合反応前に添加するのが好ましい。

【0063】また、上記の有機および／または無機微粒子の添加時期は特に限定されず、ポリエステルの重縮合反応前でもよいが、通常は、重縮合反応後、例えば、後述するフィルム製造工程時に、予め原料ポリエステル系樹脂チップと混合しておいたり、重縮合反応したポリエステル系樹脂に微粒子を添加し、溶融混練押出して、微粒子含有原料ポリエステル系樹脂チップとし、これをフィルム製造に用いるなどすればよい。

【0064】また、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、着色剤、抗菌剤などを添加することもできる。

【0065】ポリエステル系フィルムは、後述する公知の方法で得ることができるが、熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいて、複数の成分をフィルム中に含有させる手段としては、共重合を行ってこの共重合ポリエステ

30 ルを単独使用する方式と、異なる種類のホモポリエステルあるいは共重合ポリエステルのブレンドする方式がある。

【0066】共重合ポリエステルの単独使用する方式では、上記特定組成の多価アルコール成分を含有する共重合ポリエステルのブレンドする方式では、ブレンド比率を変更するだけでフィルムの特性を容易に変更でき、多品種のフィルムの工業生産にも対応できるため、好ましく採用することができる。

【0067】具体的なフィルムの製造方法としては、上記の有機および／または無機微粒子を添加した原料ポリエステル系樹脂チップ（および、積層フィルムとする場合は、該微粒子を添加していない原料ポリエステル系樹脂チップ）をホップドライヤー、パドルドライヤーなどの乾燥機、または真空乾燥機を用いて乾燥し、押出機を用いて200～300℃の温度でフィルム状に押し出す。あるいは、未乾燥の原料ポリエステル系樹脂チップをベント式押出機内で水分を除去しながら同様にフィル

ム状に押し出す。なお、積層フィルムとする場合は、微粒子を添加した原料ポリエステル系樹脂チップと、微粒子を添加していない原料ポリエステル系樹脂チップを共押出し、積層する。押出に際してはTダイ法、チューブラ法など、既存のどの方法を採用しても構わない。押出後は、キャストイングロールで急冷して未延伸フィルムを得る。なお、「未延伸フィルム」には、製造工程でのフィルム送りのために必要な張力が作用したフィルムも含まれる。

【0068】なお、本発明では、上記押出機とキャストイングロールの間に電極を配設し、電極とキャストイングロールとの間に電圧を印加し、静電的にフィルムをロールに密着させることが、フィルムの厚み斑抑制の観点から好ましい。

【0069】上記未延伸フィルムに対して延伸処理を行う。延伸処理は、上記キャストイングロールなどによる冷却後、連続して行ってもよいし、冷却後、一旦ロール状に巻き取り、その後行ってもよい。

【0070】ちなみに、最大収縮方向がフィルム横（幅）方向であることが、生産効率上、実用的であるので、以下、最大収縮方向を横方向とする場合の延伸法の例を示す。なお、最大収縮方向をフィルム縦（長手）方向とする場合も、下記方法における延伸方向を90°変えるなど、通常の操作に準じて延伸することができる。

【0071】熱収縮性ポリエステル系フィルムの厚み分布を均一化させることに着目すれば、テンターなどを用いて横方向に延伸する際、延伸工程に先立って予備加熱工程を行うことが好ましく、この予備加熱工程では、熱伝導係数が $0.00544 \text{ J/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ （ $0.0013 \text{ カロリー/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ ）以下となるように、低風速で、フィルム表面温度が $T_g + 0^\circ\text{C} \sim T_g + 60^\circ\text{C}$ の範囲内のある温度になるまで加熱を行うことが好ましい。

【0072】横方向の延伸は、 $T_g - 20^\circ\text{C} \sim T_g + 40^\circ\text{C}$ の範囲内の所定温度で、2.3～7.3倍、好ましくは2.5～6.0倍に延伸する。その後、 $50^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ の範囲内の所定温度で、0～15%の伸張あるいは0～15%の緩和をさせながら熱処理し、必要に応じて $40^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲内の所定温度でさらに熱処理をして、熱収縮性ポリエステル系フィルムを得る。

【0073】この横延伸工程においては、フィルム表面温度の変動を小さくすることのできる設備を使用することが好ましい。すなわち、延伸工程には、延伸前の予備加熱工程、延伸工程、延伸後の熱処理工程、緩和処理、再延伸処理工程などがあるが、特に、予備加熱工程、延伸工程および延伸後の熱処理工程において、任意ポイントにおいて測定されるフィルムの表面温度の変動幅が、平均温度 $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内であることが好ましく、平均温度 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内であればさらに好ましい。フィルムの表面温度の変動幅が小さいと、フィルム全長に亘って同一温

度で延伸や熱処理されることによって、熱収縮挙動が均一化するためである。

【0074】上記のフィルム表面温度の変動を小さくできる設備としては、例えば、フィルムを加熱する熱風の風速を制御するためにインバーターを取り付け、風速の変動を抑制できる設備や、熱源に 50 kPa 以下（ 5 kgf/cm^2 以下）の低圧蒸気を使用して、熱風の温度変動を抑制できる設備などが挙げられる。

【0075】延伸の方法としては、テンターでの横1軸延伸ばかりでなく、縦方向に1.0倍～4.0倍、好ましくは1.1倍～2.0倍の延伸を施してもよい。このように2軸延伸を行う場合は、逐次2軸延伸、同時2軸延伸のいずれでもよく、必要に応じて、再延伸を行ってもよい。また、逐次2軸延伸においては、延伸の順序として、縦横、横縦、縦横縦、横縦横などのいずれの方式でもよい。これらの縦延伸工程あるいは2軸延伸工程を採用する場合においても、横延伸と同様に、予備加熱工程、延伸工程などにおいて、フィルム表面温度の変動をできるだけ小さくすることが好ましい。

【0076】延伸に伴うフィルムの内部発熱を抑制し、幅方向のフィルム温度斑を小さくする点に着目すれば、延伸工程の熱伝達係数は、 $0.00377 \text{ J/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ （ $0.0009 \text{ カロリー/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ ）以上とすることが好ましい。 $0.00544 \sim 0.00837 \text{ J/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ （ $0.0013 \sim 0.0020 \text{ カロリー/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ ）がより好ましい。

【0077】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの厚みは特に限定されるものではないが、例えばラベル用熱収縮性ポリエステル系フィルムとしては、 $15 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $25 \mu\text{m}$ 以上であって、 $300 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $200 \mu\text{m}$ 以下とすることが推奨される。また、本発明のフィルムが、例えば、微粒子が存在する層と、微粒子が実質的に存在しない層の2層から構成される積層フィルムである場合は、いずれの層とも厚みを、 $7 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $12 \mu\text{m}$ 以上、であって、 $150 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $100 \mu\text{m}$ 以下とすることが推奨され、各層の厚みは同じであっても、異なっても構わない。

【0078】この他、本発明のフィルムが、例えば、微粒子が存在するスキン層と、微粒子が実質的に存在しないコア層の3層から構成される積層フィルムである場合、フィルムの全厚みを、ラベル用途に好ましい上記の範囲とし、コア層の上下に存在する両スキン層の厚みを、夫々コア層の厚みの0.1～1.2倍、好ましくは0.2～1.0倍程度とすることが望ましく、この場合、両スキン層の厚みは同じであっても、異なってもよい。

【0079】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに詳述す

るが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施する場合は、本発明に含まれる。なお、実施例および比較例で得られたフィルムの物性の測定方法は、以下の通りである。

【0080】(1) フィルム組成

フィルムを、クロロホルムD（ユーリソップ社製）とトリフルオロ酢酸D1（ユーリソップ社製）を10：1（体積比）で混合した溶媒に溶解させて、試料溶液を調製し、NMR（「GEMINI-200」；Varian社製）を用いて、温度23℃、積算回数64回の測定条件で試料溶液のプロトンのNMRを測定する。NMR測定では、プロトンのピーク強度に基づいて、フィルムを構成する成分の構成比率を算出する。

【0081】(2) 極限粘度

試料（チップまたはフィルム）0.1gを精秤し、25mlのフェノール／テトラクロロエタン＝3／2（質量比）の混合溶媒に溶解した後、オストワルド粘度計で30±0.1℃で測定する。極限粘度 $[\eta]$ は、下式（Huggins式）によって求められる。

【0082】

【数1】

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C}$$

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k[\eta]^2 C$$

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

【0083】ここで、 η_{sp} ：比粘度、 t_0 ：オストワルド粘度計を用いた溶媒の落下時間、 t ：オストワルド粘度計を用いたフィルム溶液の落下時間、 C ：フィルム溶液の濃度である。

【0084】なお、実際の測定では、Huggins式において $k = 0.375$ とした下記近似式で極限粘度を算出する。

【0085】

【数2】

$$\eta_r = \eta_{sp} + 1 = \frac{t}{t_0}$$

$$[\eta] = \frac{1}{1.6} \left\{ (\eta_r - 1) + 3 \times \ln \eta_r \right\}$$

【0086】ここで、 η_r ：相対粘度である。

【0087】(3) フィルムの全光線透過率およびヘーズ

日本電飾工業株式会社製ヘーズ測定器「NDH-1001DP」を用い、JIS K 7105（A法）に準じて測定する。

【0088】(4) フィルムの内部ヘーズ

フィルム両面にツェーデル油を塗布し（塗布量：片面につき $20 \pm 10 \text{ g/m}^2$ ）、2枚のガラス板（厚み：各1mm）で挟んだものを測定試料とし、日本電飾工業株式会社製ヘーズ測定器「NDH-1001DP」を用い、JIS K 7105（A法）に準じて測定する。

【0089】(5) フィルムの表面粗さの最大高さ（S_{Rmax}）および中心面粗さ（S_{Ra}）

小坂研究所製三次元微細形状測定器「ET-30HK」を使用し、試料の測定面積を 0.2 mm^2 （最大収縮方向×直交方向＝ $1 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm}$ ）とし、カットオフ $80 \mu\text{m}$ 、ドライブスピード $100 \mu\text{m/s}$ の条件で測定する。

【0090】(6) 熱収縮率

フィルムを $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ の正方形に裁断し、 $95 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ の温水中に、無荷重状態で10秒間浸漬して熱収縮させた後、直ちに $25 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ の水中に10秒浸漬し、その後、試料の縦および横方向の長さを測定し、下記式に従って求めた値である。

20 熱収縮率（％）＝ $100 \times (\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ}) \div (\text{収縮前の長さ})$

最も収縮率の大きい方向を最大収縮方向とする。

【0091】(7) 溶剤接着性

1,3-ジオキソランを用いてフィルムをチューブ状に接合加工して得られるチューブ状体を、接合加工時の流れ方向と直交方向に15mm幅に切断して試料を作製し、該接合部分の接着性をチェックする。手で容易に剥がれる部分があるものを×、軽い抵抗感をもって手で剥がれるものを△、手で容易に剥がれる部分のないものを○として評価する。○が合格である。

【0092】(8) 収縮仕上り性

フィルムを紙管に巻いた状態で雰囲気温度 $30 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $85 \pm 2 \%$ に制御した恒温恒湿機内に250時間放置した後、取り出して、東洋インキ製造社製の草色、金色、白色のインキで3色印刷した後、ヒートシールによりチューブとし、これを裁断して熱収縮性ポリエステル系フィルムラベルを作製する。次いで、容量300mlのガラス瓶にラベルを装着した後、 $170 \text{ }^\circ\text{C}$ 、風速 12 m/秒 の熱風式熱収縮トンネルの中を、15秒で通過させて、ラベルを収縮させる。収縮白化と収縮斑、ラベル端部の欠陥（折れ込み、縁のギザギザ形状）の程度を目視で判断し、収縮仕上がり性を5段階で評価する。基準は、5：仕上がり性最良、4：仕上がり性良、3：収縮白化、収縮斑または端部の欠陥少し有り（2ヶ所以内）、2：収縮白化、収縮斑または端部の欠陥有り（3～5ヶ所）、1：収縮白化、収縮斑または端部の欠陥多い（6ヶ所以上）として、4以上を合格レベル、3以下のものを不良とする。

50 【0093】本実施例および比較例に使用したポリエステル系樹脂を表1に示す。なお、表1中、TPAはテレ

フタル酸を、EGはエチレングリコールを、CHDMは * を意味する。
1, 4-シクロヘキサジメタノールを、BDは1, 4 【0094】
-ブタンジオールを、NPGはネオペンチルグリコール* 【表1】

ポリエステル	仕込み組成					極限粘度 (dl/g)
	多価カルボン酸類(モル%)	多価アルコール類(モル%)				
		TPA	EG	CHDM	BD	
A	100	100	—	—	—	0.75
B	100	68	32	—	—	0.80
C	100	—	—	100	—	1.20
D	100	70	—	—	30	0.80

【0095】また、実施例および比較例に用いた微粒子は以下の通りである。

微粒子a：株式会社日本触媒製「エポスターMA1010」（ポリメタクリル酸エステル架橋体粒子、平均粒径10μm）

微粒子b：株式会社日本触媒製「エポスターMA1006」（ポリメタクリル酸エステル架橋体粒子、平均粒径6μm）

微粒子c：富士サイシリア製不定形サイロイド（シリカ 20 粒子、平均粒径1.5μm）。

【0096】実施例1

コア層にポリエステルA：28質量%、ポリエステルB：52質量%、ポリエステルC：20質量%を混合したポリエステル系樹脂を用い、両スキン層にポリエステルA：28質量%、ポリエステルB：52質量%、ポリエステルC：20質量%を混合したポリエステル系樹脂：98質量部に微粒子a：2質量部を混合したものをを用いて、Tダイを備えた単軸押出機によって280℃で※

※共押出し、その後急冷して、スキン層／コア層／スキン層の3層構造からなる未延伸フィルムを得た（厚み：195μm）。この未延伸フィルムを88℃で10秒間予熱した後、テンターで横方向に78℃で3.9倍延伸し、続いて76℃で10秒間熱処理を行って、厚さ50μm（スキン層／コア層／スキン層の各厚み：12.5μm／25μm／12.5μm）の熱収縮性ポリエステル系フィルム1を得た。得られたフィルムの特性を表2および3に示す。

【0097】実施例2、比較例1～4

表2に示すように、ポリエステル系樹脂の組成および微粒子の種類・添加量を代えた以外は実施例1と同様にし、厚さ50μm（スキン層／コア層／スキン層の各厚み：12.5μm／25μm／12.5μm）の熱収縮性ポリエステル系フィルム2～6を得た。得られたフィルムの特性を表および3に示す。

【0098】

【表2】

		フィルム1		フィルム2		フィルム3		フィルム4		フィルム5		フィルム6	
		スキン層	コア層	スキン層	コア層	スキン層	コア層	スキン層	コア層	スキン層	コア層	スキン層	コア層
ポリエステル混合組成 (質量%)		ポリエステルA	28	28	28	28	28	28	28	28	28	26	26
		ポリエステルB	52	52	52	52	52	52	52	52	52	24	24
		ポリエステルC	20	20	20	20	20	20	20	20	20	—	—
		ポリエステルD	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	50
フィルム組成 (モル%)	多価カルボン酸成分	TPA	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	多価アルコール成分	EG	61.4	61.3	61.6	61.3	61.4	61.4	61.4	61.4	61.4	60.5	60.5
		CHDM	17.5	17.5	17.3	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	—	—
		BD	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	22.4	22.4
		NPG	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15.1	15.1
		DEG	2.0	2.1	2.0	2.1	2.1	2.1	2.1	2.0	2.0	2.0	2.0
微粒子	種類	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
	フィルム全量中の含有量(質量%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.04	0.04	1.0	1.0
	微粒子の有無	コア層	なし	なし	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	なし	なし
		スキン層	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり

【0099】

【表3】

		フィルム1	フィルム2	フィルム3	フィルム4	フィルム5	フィルム6
全光線透過率 (%)		87	87	84	85	85	87
ヘーズ (%)		19	24	36	40	4.5	18
内部ヘーズ (%)		6	9	20	28	1.7	6
(内部ヘーズ/ヘーズ) × 100 (%)		32	38	55	70	38	33
表面粗さ	SRmax (μm)	8.0	4.8	8.1	5.1	0.6	8.1
	SRa (μm)	0.30	0.27	0.29	0.26	0.05	0.30
熱収縮率	最大収縮方向	59.5	60.0	59.0	59.0	61.0	63.5
	最大収縮方向の直交方向	5.5	6.0	6.0	5.5	6.0	6.0
溶剤接着性		○	○	○	○	○	○
収縮仕上り性		5	5	4	4	4	3

【0100】表3から明らかなように、フィルム1および2は、いずれも、全光線透過率、ヘーズ、および内部ヘーズが本発明の要件を満足する実施例であり、良好なすりガラス調外観を有していた。

【0101】これに対し、フィルム3～6は、本発明の要件を満たさない比較例であり、以下のような不具合を有している。

【0102】フィルム3および4は、スキン層にも微粒子を存在させたものであり、内部ヘーズが本発明の範囲を超える例である。これらのフィルムは、すりガラス調外観を有するものの、フィルム片側表面に印刷した文字を、印刷面と反対側の面から見たとき、小さな文字が認識し難い。

【0103】フィルム5は、微粒子が少なく、ヘーズが本発明の範囲を下回る例である。このフィルムでは、すりガラス調外観が得られなかった。

* 【0104】フィルム6は、1，4-シクロヘキサンジメタノール成分量が本発明の範囲を下回る例であり、収縮仕上り性に劣るものであった。

【0105】以上の通り、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルム（フィルム1，2）は、高品質で、実用性が高く、特にすりガラス調の収縮ラベル用途に好適であるが、比較例に該当するフィルム3～6では、品質が劣り、実用性が低い。

20 【0106】

【発明の効果】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、印刷や特別な加工を施さなくとも、すりガラス調の外観を有し、収縮白化や収縮斑、シワ、歪み、タテヒケなどの発生が極めて少なく、さらに十分な溶剤接着性も確保できる。したがって、ラベル用、特に商品価値の高い容器などのラベル用熱収縮性ポリエステル系フィルムとして極めて有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

C 08 L 101/00

C 08 L 101/00

G 09 F 3/04

G 09 F 3/04

C

// B 29 K 67:00

B 29 K 67:00

105:02

105:02

B 29 L 7:00

B 29 L 7:00

9:00

9:00

(72)発明者 武川 善紀

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72)発明者 伊藤 勝也

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72)発明者 米田 茂

大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社本社内

(72)発明者 野瀬 克彦

大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社本社内

F ターム(参考) 4F071 AA33 AA45 AA88 AB26 AB30
AD02 AF30 AF61 AH06 BA01
BB07 BC01
4F100 AA01A AA01C AK41A AK41B
AK41C BA01 BA02 BA03
BA06 BA16 DE01A DE01C
GB15 GB16 JA03 JA03A
JA20A JA20C JL11 JN01A
JN01C JN30A JN30C YY00
YY00A YY00C
4F210 AA24 AC04 AE01 AG01 AG03
RA03 RC02 RG02 RG04 RG09
RG43
4J002 BG052 CC192 CF001 CF031
CF041 CF051 DE136 DE146
DE236 DH046 DJ016 DJ036
EG106 FD012 FD016 GG00